

# BEST AVAILABLE COPY

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

## ⑯ Offenlegungsschrift ⑯ DE 39 13 485 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 39 13 485.7  
⑯ Anmeldetag: 24. 4. 89  
⑯ Offenlegungstag: 16. 11. 89

⑯ Int. Cl. 4:  
**C 07 F 7/10**

C 08 K 9/06  
C 08 L 27/12  
B 05 D 1/14  
C 03 C 17/30  
C 04 B 41/64  
D 21 H 3/62  
C 09 D 17/00  
D 06 M 13/38  
// B01J 31/20,31/02

DE 39 13 485 A 1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

26.04.88 JP 63-101463 30.06.88 JP 63-160945  
30.06.88 JP 63-160946 21.09.88 JP 63-234868  
14.10.88 JP 63-257100 14.10.88 JP 63-257101  
14.11.88 JP 63-285754 06.12.88 JP 63-306902  
01.02.89 JP 01-20872

⑯ Erfinder:

Yoshizumi, Motohiko, Saitama, JP; Yamashita,  
Yukiya, Omiya, Saitama, JP; Nishihara, Akira,  
Tokio/Tokyo, JP; Nakamura, Akihiro; Hayashi,  
Toshiharu, Urawa, Saitama, JP; Kaneko, Midori,  
Tokio/Tokyo, JP; Muraoka, Kazuyoshi, Akita, JP

⑯ Anmelder:

Mitsubishi Metal Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

von Füner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,  
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Fluorhaltige Silanverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschrieben werden neue N-Alky1-N-[3-(subst.-silyl)propyl]-perfluoralkylsulfonamidverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Verbindungen haben ausgezeichnete wasser- und ölabweisende Eigenschaften und dienen als Mittel zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften verschiedenster Stoffe.

DE 39 13 485 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Klasse neuer N-Alkyl-N-[3-subst.-silyl]propyl]-perfluoralkylsulfonamidverbindungen. Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Oberflächenmodifikatoren für verschiedene Stoffe verwendet werden.

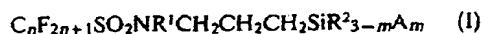
5 Silanverbindungen mit einer Perfluoralkylgruppe oder -gruppen sind bekannt. Ihre Verwendung als Trennmittel wird diskutiert.

Wünschenswert ist eine Verbesserung der wasser- und ölabweisenden Eigenschaften und der Nichtklebrigkeit der Harze und der anorganischen Stoffe. Die traditionellen Silanverbindungen zeigen nämlich keine zufriedenstellenden wasser- und ölabweisenden Eigenschaften und keine ausreichende Nichtklebrigkeit bei ihrer Verwendung zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften.

10 Silanverbindungen mit einer Perfluoralkylgruppe oder -gruppen haben zwar gute wasser- und ölabweisende Eigenschaften, sind jedoch noch nicht zufriedenstellend im Hinblick auf die Haftung auf Substraten und ihre thermische und chemische Beständigkeit. Einige von ihnen haben den Nachteil, daß die Ausgangsstoffe für ihre 15 Herstellung sich während der Hydrosilylierung zum Zwecke ihrer Synthese zersetzen, was zu einer geringen Produktausbeute führt.

15 Diesseits sind umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, um die beschriebenen Probleme zu beseitigen und es ist festgestellt worden, daß bestimmte Silanverbindungen mit einer Perfluoralkylgruppe und einer Sulfonamidgruppe im Molekül diese Probleme beseitigt und geeignet sind für den erfindungsgemäßen Zweck.

20 Die Erfindung betrifft eine Klasse neuer N-Alkyl-N-[3-(subst.-silyl)propyl]-perfluoralkylsulfonamide der Formel:



25 worin R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-5-Alkyl, R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-5-Alkyl, A Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-5-Alkoxy, n eine ganze Zahl von 4 bis 12 und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

Bevorzugt ist R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-3-Alkyl, R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-3-Alkyl, A Methoxy, Ethoxy oder Chlor, n 6 bis 10 und m 3.

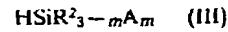
30 Besonders bevorzugt ist R<sup>1</sup> n-Propyl, R<sup>2</sup> Methyl oder Ethyl, A Methoxy oder Ethoxy, n 8 und m 3.

Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung der erwähnten N-Alkyl-N-[3-(subst.-silyl)propyl]-perfluoralkylsulfonamide.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hergestellt durch Umsetzung eines N-Alkyl-N-alkyl-perfluoralkylsulfonamids der Formel



worin R<sup>1</sup> und n die obigen Bedeutungen haben, mit einem Halo-, Alkoxy- oder Haloalkoxysilan der Formel



40 worin R<sup>2</sup>, A und m die obigen Bedeutungen haben, in Anwesenheit eines Additionskatalysators und weitere Umsetzung des erhaltenen Additionsproduktes mit einem C<sub>1</sub>-5-Alkohol, vorzugsweise wenn A Chlor oder Brom ist.

45 Die Verbindungen der Formel II werden hergestellt durch Umsetzung eines Perfluoralkylsulfonylfluorids, hergestellt durch elektrolytische Fluorierung mit einem N-Alkylallylamin, oder durch Umsetzung eines Perfluoralkylsulfonylfluorids mit einem N-Alkylamin zu einem N-Alkylperfluoralkylsulfonamid und nachfolgende Umsetzung mit einem Allylhalogenid in Anwesenheit einer Alkali.

50 Diese Verbindungen werden hergestellt von der Firma New Akita Chemical Co., Ltd. (Shin-Akita Kasei Kabushiki Kaisha) und das N-n-Propyl-N-perfluorooctyl-allyl-sulfonamid wird von dieser Firma vertrieben.

55 Die Verbindungen der allgemeinen Formel III sind ebenfalls im Handel erhältlich, z. B. von der Firma Tokyo Kasei Kabushiki Kaisha.

Die bevorzugten Additionskatalysatoren für das erwähnte Verfahren sind Chlorplatinäsäure, Azo-bis-isobutyronitril, Benzoylperoxid, ein Octacarbonylkomplex von Kobalt, Platin und Rhodium.

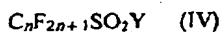
55 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Umsetzung des Additionsproduktes, wobei A Chlor oder Brom bedeutet, mit einem C<sub>1</sub>-5-Alkohol vorzugsweise durch Einblasen von trockener Luft in das Reaktionsgemisch oder unter verminderter Druck durchgeführt. Die Evakuierung sollte so gewählt werden, daß der gebildete Halogenwasserstoff entfernt wird, sie darf jedoch nicht zu stark sein, damit es nicht zu einem Verlust an dem eingesetzten Alkohol kommt.

60 Die Umsetzung des Additionsproduktes, wobei A Chlor oder Brom ist, mit dem Alkohol kann vorzugsweise in Anwesenheit einer Base, wie eines organischen Amins durchgeführt werden.

65 Die erfindungsgemäßen Verbindungen, bei denen A C<sub>1</sub>-5-Alkoxy bedeutet, können auch durch Umsetzung des Additionsproduktes der Verbindung der Formel II und der Verbindung der Formel III mit einem entsprechenden Metallalkoxid hergestellt werden.

70 Die erfindungsgemäßen Verbindungen, bei denen A C<sub>1</sub>-5-Alkoxy bedeutet, können auch durch Umsetzung des Additionsproduktes der Verbindung der Formel II und der Verbindung der Formel III mit einem Orthoamino-säureester des entsprechenden Alkohols hergestellt werden.

75 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, worin A C<sub>1</sub>-5-Alkoxy bedeutet, können hergestellt werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



worin Y Fluor, Chlor oder Brom bedeutet und  $n$  die obigen Bedeutungen hat, mit einem Aminosilan der Formel



5

worin  $R^1$ ,  $R^2$ , A und  $m$  die obigen Bedeutungen haben.

Bei den erfundungsgemäßen Verbindungen I kann das Alkyl  $R^1$  gerad- oder verzweigtkettig sein.

Die Verbindung III wird eingesetzt in einer Menge von 1 Moläquivalent oder mehr, vorzugsweise 1,3 bis 1,5 Mol pro Mol Verbindung II. Die Umsetzung einer Verbindung II mit einer Verbindung III wird bei 30 bis 150°C, vorzugsweise 40 bis 80°C, unter Röhren durchgeführt.

10

Die Menge an Katalysator beträgt gewöhnlich  $1 \times 10^{-5}$  bis  $1 \times 10^{-2}$  Gew.-%, vorzugsweise  $1 \times 10^{-4}$  bis  $5 \times 10^{-4}$  Gew.-%, der Menge der Verbindung der Formel II.

15

Die Umsetzung einer Verbindung I, in der A Chlor oder Brom ist, mit einem C<sub>1-5</sub>-Alkohol kann leicht durch Einblasen eines trockenen Inertgases in das Reaktionsgemisch bei 5 bis 40°C, vorzugsweise 10 bis 20°C, oder durch Röhren des Reaktionsgemisches unter verminderter Druck durchgeführt werden.

15

Das Gas sollte gegenüber der Verbindung I, worin A Chlor oder Brom bedeutet, und gegenüber dem C<sub>1-5</sub>-Alkohol inert sein.

20

Bevorzugt sind Stickstoff, Helium, Argon usw. im getrockneten Zustand.

Das Einblasen des trockenen Inertgases wird durchgeführt, um den freigesetzten Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff zu entfernen, wobei dieser Effekt auch durch Evakuierung erzielt wird. Ist der Druck stark vermindert, kann es infolge von Verdampfung zu einem Verlust an Alkohol kommen.

20

Werden die Verbindungen der Formel I, worin A C<sub>1-5</sub>-Alkoxy bedeutet, hergestellt durch die Umsetzung eines Perfluoralkylsulfonylchlorids (Verbindung der Formel IV) und eines Aminosilans (Verbindung der Formel V), setzt man vorzugsweise die Verbindung IV in einer Menge von über 1 Moläquivalent, vorzugsweise 1,05 bis 1,2 Mol, bezogen auf die Menge an Verbindung V, ein.

25

Die Umsetzung der Verbindung IV mit der Verbindung V wird zur Entfernung des gebildeten Halogenwasserstoffs vorzugsweise in Anwesenheit einer organischen Base wie Pyridin, Triethylamin usw. durchgeführt.

Obwohl ein Lösungsmittel nicht erforderlich ist, kann dennoch ein gegenüber dem Reaktionsgemisch inertes Lösungsmittel verwendet werden, das nicht auf spezielle Lösungsmittel beschränkt ist. Konkrete Beispiele für derartige Lösungsmittel sind Ether wie THF, Isopropylether usw. Obwohl die Reaktionstemperatur je nach dem verwendeten Lösungsmittel verschieden sein kann, bewegt sie sich doch gewöhnlich zwischen Raumtemperatur und 100°C und beträgt vorzugsweise 20 bis 50°C.

30

Der Sulfonamidanteil der erfundungsgemäßen Verbindungen verbessert die Ausbeute bei der Hydrosilylierung bei ihrer Synthese und führt zu einer besseren Ausrichtung der Perfluoralkylgruppe bei Verwendung als Mittel zur Veränderung der Oberflächeneigenschaften als dies bei Carbonsäure- oder Carbonsäureamidverbindungen der Fall ist und bewirkt damit eine Verbesserung der wasser- und ölabweisenden Eigenschaften und der Nichtklebrigkeit des Substrats.

35

Außerdem begünstigt die an das Stickstoffatom gebundene Alkylgruppe die Mischbarkeit mit organischen Lösungsmitteln.

40

Die erfundungsgemäßen Verbindungen können als wasser- und ölabweisende Mittel, Mittel zur Veränderung der Oberflächeneigenschaften und für verschiedene andere Zwecke verwendet werden. Die Erfindung stellt Füllerpulver bzw. Kurzfaserfüller bereit, mit deren einer Oberfläche die beschriebenen Silanverbindungen verbunden werden bzw. ihnen anhaften.

45

Die Erfindung stellt außerdem Fluorharzzusammensetzungen bereit, die einen anorganischen Füller enthalten, der mit einer der erwähnten Silanverbindungen behandelt wurde.

Die Erfindung stellt außerdem wasser- und ölabweisendes Papier und Glas bereit, die mit den beschriebenen Silanverbindungen oder diese enthaltenden Stoffen behandelt wurden.

50

Die Erfindung stellt außerdemwitterungsbeständige Baustoffe bereit, deren Oberfläche mit den beschriebenen Silanverbindungen behandelt wurde.

Die Erfindung stellt außerdem wasser- und ölabweisende und nicht lötbare elektrisch leitende Metallwerkstoffe bereit, deren Oberfläche mit einer der beschriebenen Silanverbindungen behandelt wurde.

55

Die Erfindung stellt außerdem anorganische Pigmente und Füller bereit, die mit den beschriebenen Silanverbindungen behandelt wurden und eine hohe Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen und Beschichtungsstoffe (Anstrichstoffe) von geringerer Viskosität ergeben.

55

Die wasser- und ölabweisenden Eigenschaften und die Nichtklebrigkeit der erfundungsgemäßen Verbindungen beruhen auf ihrer Perfluoralkylgruppe und darauf, daß ihre Halogen- und Alkoxygruppen mit Wasser unter Bildung von Hydroxysilylgruppen reagieren, die sich mit den Hydroxygruppen auf der Oberfläche anorganischer Stoffe durch Hydrosilylierungskondensation, Wasserstoffbindung usw. verbinden.

60

Wird die erfundungsgemäße Verbindung auf die Oberfläche eines Materials aufgebracht oder in diese eingearbeitet, wird sie gewöhnlich als Lösung in einem organischen Lösungsmittel verwendet. Die Art des Aufbringens und Mischens ist nicht beschränkt. Vorzugsweise wird die Verbindung in einem wasserfreien chlorierten oder fluorinierten Lösungsmittel, in Aceton, THF, Hexan, einem Alkohol und dergleichen oder einem Gemisch davon gelöst, wobei eine geringe Menge einer wässrigen Lösung eines Amins oder einer Säure zugesetzt wird und die Lösung auf die Objektoberfläche nach einem bekannten Verfahren wie durch Aufsprühen, Eintauchen usw. aufgebracht wird.

65

Die Erfindung wird nachfolgend durch Ausführungsbeispiele illustriert:

# OS 39 13 485

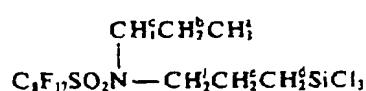
## Beispiel 1

5 In einen 500-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler, werden 108,1 g (0,200 M) N-n-Propyl-N-perfluorooctylsulfonamid ("EF-111" der Firma New Akita Chemical Co.), 15,4 g 85%iges KOH (0,0233 M) und 200 ml Aceton gegeben, wonach diesem Gemisch 30,71 g (0,254 M) Allylbromid bei Raumtemperatur während 10 Minuten zugetropft werden. Danach wird während 4 Stunden weitergerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch abfiltriert und das Filtrat durch Destillation eingeengt bis das Volumen auf 100 ml reduziert ist. Danach wird es in eine 5%ige wässrige Ammoniumchloridlösung gegossen. Die organische Schicht wird gesammelt und einer Vakuumdestillation unterzogen, wodurch man 10 N-n-Propyl-N-allyl-perfluorooctylsulfonamid erhält.

15 Danach werden in einen 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler, 96,9 g (0,167 M) N-n-Propyl-N-allyl-perfluorooctylsulfonamid und 5 mg einer 0,1 M-Isopropanollösung von Chlorplatsäurehexahydrat ( $9,67 \times 10^{-3}$  mMol) gegeben und 25,3 ml (0,250 M) Trichlorsilan während 30 Minuten zugetropft.

20 Nach Beendigung der Zugabe des Trichlorsilans wird während 2 Stunden weitergerührt. Durch die Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches erhält man 110,3 g (0,1539 M) N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid.

Ausbeute: 92,3%; Kp. 153°C/2,0 mmHg. Die Verbindung wurde identifiziert als



25 durch NMR-Analyse, MS-Analyse und IR-spektrophotometrische Analyse.  
Bedingungen und Ergebnisse der NMR- und MS-Analyse:

### <sup>1</sup>HNMR-Analyse:

30 Lösungsmittel Flon-113 (1,1,2-Trichlor-2,2,1-trifluorethan), interner Standard: Benzol  
 $\delta$  1,30 (t, 3H, H-a),  $\delta$  1,6-2,5 (m, 6H, H-b, d, e),  $\delta$  3,5-4,0 (m, 4H, H-c, f)

### MS-Analyse:

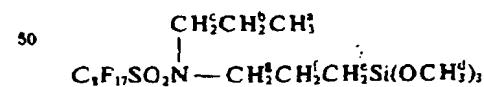
35 Ionisationsspannung: 70 eV  
m/e, relative Intensität und Fragment und ihre Reihenfolge: 554, 60,5%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ; 133, 15,0%,  
 $\text{SiCl}_3$ , 69, 100%,  $^+\text{CF}_3$

### IR-Spektrophotometrie:

Probe: rein  
3350, 2950, 1390, 1260-1130 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

## Beispiel 2

40 In einen 300-ml-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, einer Falle, einem Thermometer und einem Rückflußkühler und einer damit verbundenen Wasserstrahlpumpe wurden 48,1 g (0,0671 M) N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)-propyl]-perfluorooctylsulfonamid gegeben und 50 ml Methanol während 2 Stunden bei 15 bis 20°C unter verminderter Druck zugetropft. Danach erhält man durch Vakuumdestillation 40,1 g (0,057 M) N-n-Propyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid.  
Ausbeute: 85,0%; Kp. 134°C/0,25 mmHg. Die Verbindung wurde identifiziert als:



45 durch NMR-Analyse, MS-Analyse und IR-spektrophotometrische Analyse.  
Bedingungen und Ergebnisse der Analysen:

### <sup>1</sup>HNMR-Analyse:

50 Lösungsmittel: Flon-113, interner Standard: Benzol  
 $\delta$  0,9 (t, 2H, H-e),  $\delta$  1,25 (t, 3H, H-a),  $\delta$  1,6-2,5 (m, 6H, H-b, e, f),  $\delta$  3,5-4,0 (m, 4H, H-c, g),  $\delta$  3,8 (s, 9H, H-d)

### MS-Analyse:

55 Ionisierungsspannung: 70 eV  
m/e, relative Intensität und Fragment und ihre Reihenfolge: 672, 22,6%,  $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ;  
554, 1,8%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , 121, 100%,  $^+\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , 69, 23%,  $^+\text{CF}_3$

### IR-Spektrophotometrie:

60 Probe: rein  
3350, 2950, 1390, 1260-1130, 1090 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

## Beispiel 3

In einen 300-ml-Vierhalskolben mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler mit einer damit verbundenen Falle und einem Stickstoffeinfüllrohr werden 50,2 g (0,070 M) N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid gegeben, wonach man bei 10 bis 15°C während 5 Stunden 50 ml Methanol zutropft und durch den Boden des Kolbens intensiv Stickstoffgas eingeblasen wird. Nach Abschluß der Zugabe des Methanols wird das Reaktionsgemisch weiter 5 Stunden lang gerührt. Danach erhält man durch Entfernung des überschüssigen Methanols durch Vakuumdestillation 38,2 g (0,054 M) N-n-Propyl-N-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-perfluorooctylsulfonamid. Ausbeute: 77%.

5

10

## Beispiel 4

In einen 500-ml-Dreihalskolben mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter werden 143,3 g (0,20 M) pulverisiertes N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid und 121,2 g (1,2 M) Triethylamin gegeben, wonach man während 2 Stunden bei 15 bis 20°C 96 g (3,0 M) Methanol unter Rühren zutropft, wobei der Kolben durch Eiswasser gekühlt wird.

15

Nach der Zugabe des Methanols wird das erhaltene Salz abfiltriert. Durch Vakuumdestillation erhält man 130,9 g (0,186 M) N-n-Propyl-N-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-perfluorooctylsulfonamid. Ausbeute: 92,0% Kp. 134°C/0,25 mmHg.

20

25

## Beispiel 5

In einen 300-ml-Dreihalskolben mit einem mechanischen Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter werden 71,7 g (0,10 M) N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid gegeben, wonach man bei 15 bis 20°C während 2 Stunden 75 g einer 28%igen Methanolösung von CH<sub>3</sub>ONa zutropft.

25

Nach der Zugabe des Methanols wird das erhaltene Salz abfiltriert. Durch Vakuumdestillation werden 65,4 g (0,093 M) N-n-Propyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid erhalten. Ausbeute: 93,0%.

30

## Beispiel 6

In einen 300-ml-Vierhalskolben mit einem mechanischen Rührer und einem Rückflußkühler werden 83,6 g (0,10 M) N-Ethyl-N-[3-(tribromsilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid und 133,2 g (0,9 M) Ethylorthoformiat gegeben. Diesem Gemisch werden 3,0 g Aluminiumchlorid als Katalysator zugesetzt, wonach man das Gemisch 12 Stunden lang bei 80°C reagieren läßt.

35

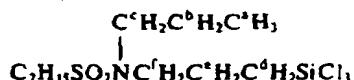
Nach Abschluß der Umsetzung erhält man 55,6 g (0,076 M) N-Ethyl-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid durch Vakuumdestillation. Ausbeute: 76,1%, Kp. 146°C/0,18 mmHg.

40

## Beispiel 7

In einen 100-ml-Dreihalskolben mit einem magnetischen Rührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler werden 53,1 g (0,10 M) N-n-Propyl-perfluorooctylsulfonamid der Firma New Akita Chemical Co., und 10 mg (1,9 × 10<sup>-5</sup> M) Chlorplatinäsäure gegeben, wonach man 14,9 g (0,11 M) Trichlorsilan während einer Stunde bei 60°C über einen Tropftrichter zutropft. Nach weiterem Rühren während 1 Stunde wird das überschüssige Trichlorsilan durch Destillation entfernt, wodurch man 61,3 g N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)-propyl]-perfluorooctylsulfonamid erhält. Ausbeute: 92%. Die Verbindung wurde identifiziert als:

45



50

durch <sup>1</sup>HNMR-Analyse, MS-Analyse und IR-spektrophotometrische Analyse.

Bedingungen und Ergebnisse der Analysen:

55

<sup>1</sup>HNMR-Analyse:

Lösungsmittel: Flon-113, interner Standard: Benzol  
 $\delta$  1,25 (t, 3H, H-a),  $\delta$  1,6–2,5 (m, 6H, H-b, d, e),  $\delta$  3,5–4,0 (m, 4H, H-c, g),  $\delta$  (s, 9H, H-d)

60

## MS-Analyse:

Ionisierungsspannung: 70 eV  
 $m/e$ , relative Intensität und Fragment und ihre Reihenfolge: 504, 68,1%, M<sup>+</sup> – <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>; 133, 21,1%, <sup>+</sup>SiCl<sub>3</sub>; 69, 100%, <sup>+</sup>CF<sub>3</sub>.

65

## IR-Photospektrometrie:

Probe: rein  
 $3350, 2950, 1390, 1260–1130\text{ (cm}^{-1}\text{)}$

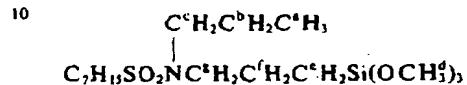
65

# OS 39 13 485

## Beispiel 8

5 In einen 500-ml-Dreihalskolben mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler werden 133,3 g (0,20 M) N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)propyl]-perfluorheptylsulfonamid der Firma New Akita Chemical Co., gegeben, wonach man 200 ml Methanol tropfenweise durch einen Tropftrichter während 5 Stunden bei 35°C unter verminderter Druck von 70 mmHg zugab. Nach der Zugabe des Methanols erhält man durch Vakuumdestillation 105,8 g N-n-Propyl-N-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-perfluorheptylsulfonamid.

Ausbeute: 81%. Die Verbindung wurde identifiziert als:



15 durch <sup>1</sup>HNMR Analyse, MS-Analyse und IR-spektrophotometrische Analyse.  
 Bedingungen und Ergebnisse der Analysen:

### <sup>1</sup>HNMR-Analyse:

Lösungsmittel: Flon-113, interner Standard: Benzol

20  $\delta 0,9$  (t, 2H, H-e),  $\delta 1,25$  (t, 3H, H-c),  $\delta 1,6-2,5$  (m, 6H, H-b, f),  $\delta 3,5-4,0$  (m, 4H, H-c, g),  $\delta 3,8$  (s, 9H, H-d)

### MS-Analyse:

Ionisationsspannung: 70eV

m/e, relative Intensität und Fragment und ihre Reihenfolge: 622, 24,5%,  $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ; 504, 3,4%,  
 25  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ; 121, 100%  $^+\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ; 69, 100%,  $^+\text{CF}_3$

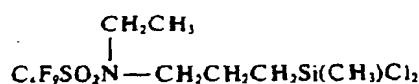
### IR-Spektrophotometrie:

Probe: rein

3350, 2950, 1390, 1260-1130, 1090 ( $\text{cm}^{-1}$ )

## Beispiel 9

30 In einen 300-ml-Dreihalskolben mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler werden 73,4 g (0,20 M) N-Ethyl-N-allyl-perfluorbutylsulfonamid und 5 ml 0,1 M Isopropanolösung von Chlorplätsäure ( $9,67 \times 10^{-3}$  mMol) gegeben, wonach man bei 60°C während 1 Stunde 27,6 g (0,24 M) Methyldichlorsilan zutropft. Nach Abschluß der Zugabe wird während 1 Stunde bei derselben Temperatur weitergerührt. Das nichtumgesetzte N-Ethyl-N-allylperfluorbutylsulfonamid und Methyldichlorsilan werden abdestilliert, wodurch man 73,1 g N-Ethyl-N-[3-(dichlormethylsilyl)-propyl]-perfluorbutylsulfonamid erhält. Ausbeute: 76%. Die Verbindung wurde identifiziert als



45 durch <sup>1</sup>HNMR-Analyse, MS-Analyse und IR-spektrophotometrische Analyse.  
 Bedingungen und Ergebnisse dieser Analysen:

### <sup>1</sup>HNMR-Analyse:

Lösungsmittel: Flon-113, interner Standard: Benzol

50  $\delta 0,10$  (s, 3H),  $\delta 1,30$  (t, 3H),  $\delta 1,65-2,5$  (m, 4H),  $\delta 3,5-4,0$  (m, 4H)

### MS-Analyse:

Ionisationsspannung: 70eV

55 m/e und relative Intensität: 339, 56,2%, 113, 24,6%; 69, 100%

### IR-Spektralphotometrie:

Probe: rein

3350, 2950, 1390, 1260-1130 ( $\text{cm}^{-1}$ )

## Beispiel 10

60 In einen 300-ml-Dreihalskolben mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler werden 48,2 g (0,10 M) N-Ethyl-N-[3-(dichlormethylsilyl)propyl]-perfluorbutylsulfonamid, 40,4 g (0,40 M) Triethylamin und 150 ml Isopropylether gegeben, wonach man während 2 Stunden 30 ml Ethanol zutropft, wobei der Kolben durch Eiswasser gekühlt wird. Danach wird während 1 Stunde bei derselben Temperatur weitergerührt. Das erhaltene Salz wird abfiltriert und das überschüssige Ethanol, der Isopropylether und das Triethylamin werden abdestilliert, wodurch man 38,6 g N-Ethyl-N-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]-perfluorbutylsulfonamid

# OS 39 13 485

erhält. Ausbeute 77%. Die Verbindung wurde identifiziert als:



5

durch <sup>1</sup>HNMR-Analyse, MS-Analyse und IR-Analyse.

Bedingungen und Ergebnisse der Analysen:

10

<sup>1</sup>HNMR-Analyse:

Lösungsmittel: Flon-113, interner Standard: Benzol  $\delta$  0,10 (s, 3H),  $\delta$  1,31 (t, 3H),  $\delta$  1,42 (t, 6H),  $\delta$  1,6–2,5 (m, 4H),  $\delta$  3,5–4,1 (m, 8H)

15

MS-Analyse:

Ionisationsspannung: 70eV

m/e und relative Intensität in ihrer Reihenfolge: 370, 58,9%; 131, 100%; 69, 84,1%

20

IR-Spektrophotometrie:

Probe: rein

3350, 2950, 1390, 1260–1130, 1090 (cm<sup>-1</sup>)

25

## Beispiel 11

In einen 200-ml-Dreihalskolben mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler werden 18,9 g (0,20 M) N-Ethyl-N[3-(monoethoxydimethylsilyl)propyl]-amin, 15,8 g (0,20 M) Pyridin und 100 ml Isopropylether gegeben, wonach man während 1 Stunde bei 20°C 30,2 g (0,10 M) Perfluorbutylsulfonylfluorid durch einen Tropftrichter zutropft. Das Reaktionsgemisch wird während 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dann während 1 Stunde bei 40°C weitergerührt. Danach wird das erhaltene Salz abfiltriert und das überschüssige Pyridin und der Isopropylether werden abdestilliert und man erhält 18,4 g N-Ethyl-N[3-(monoethoxydimethylsilyl)propyl]-perfluorbutylsulfonamid. Ausbeute 39%. Die Verbindung wurde identifiziert als:

30



35

durch <sup>1</sup>HNMR-Analyse, MS-Analyse und IR-spektrophotometrische Analyse.

Bedingungen und Ergebnisse der Analysen:

40

<sup>1</sup>HNMR-Analyse:

Lösungsmittel: Flon-113, interner Standard: Benzol  
 $\delta$  0,1 (s, 6H),  $\delta$  0,9 (t, 2H),  $\delta$  1,3d (t, 3H),  $\delta$  1,6–2,5 (m, 2H),  $\delta$  3,5–4,1 (m, 4H),  $\delta$  3,8 (s, 3H)

45

MS-Analyse:

Ionisationsspannung: 70eV

m/e und relative Intensität: 426, 12,3%; 103, 62,2%; 69, 100%

50

IR-Spektrophotometrie:

Probe: rein

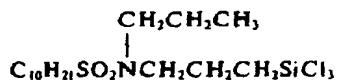
3350, 2950, 1390, 1260–1130; 1090 (cm<sup>-1</sup>)

55

## Beispiel 12

In einen 50-ml-Dreihalskolben mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler werden 20,4 g (30 mM) N-n-Propyl-N-allylperfluordecylsulfonamid der Firma New Akita Chemical Co., und 5 mg (1,0  $\times$  10<sup>-6</sup> M) Chlorplatsäure gegeben, wonach man während 20 Minuten bei 80°C 4,5 g (33 mM) Trichlorsilan tropfenweise durch einen Tropftrichter zugibt. Danach wird während 1 Stunde bei derselben Temperatur weitergerührt. Das überschüssige Trichlorsilan wird abdestilliert und man erhält 22,8 g N-n-Propyl-N[3-(trichlorsilyl)propyl]-perfluordecylsulfonamid. Ausbeute: 93%. Die Verbindung wurde identifiziert als:

60



65

durch <sup>1</sup>HNMR-Analyse, MS-Analyse und IR-spektrophotometrische Analyse.

Bedingungen und Ergebnisse der Analysen:

<sup>1</sup>HNMR-Analyse:

Lösungsmittel: Flon-113, interner Standard: Benzol  
 $\delta$  1,31 (t, 3H),  $\delta$  1,7–2,6 (m, 6H),  $\delta$  3,6–4,1 (m, 4H)

## 5 MS-Analyse:

Ionisationsspannung: 70eV  
 m/e und relative Intensität in ihrer Reihenfolge:  
 654, 72,3%; 133, 24,6%; 69, 100%

## 10 IR-Spektrophotometrie:

Probe: rein  
 3350, 2950, 1390, 1260–1130 (cm<sup>-1</sup>).

## Beispiel 13

15

In einen 100-ml-Dreihalskolben mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler werden 16,3 g (20 mM) N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)propyl]-perfluorodecylsulfonamid gegeben, wonach man bei 40°C unter verminderter Druck (60 mmHg) während 1 Stunde 20 ml Methanol zutropft. Durch Abdestillieren des überschüssigen Methanols erhält man 12,1 g N-n-Propyl-N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-perfluorodecylsulfonamid. Ausbeute: 75%. Die Verbindung wurde identifiziert als:

20



durch <sup>1</sup>HNMR-Analyse, MS-Analyse und IR-spektrophotometrische Analyse.  
 Bedingungen und Ergebnisse der Analysen:

30

<sup>1</sup>HNMR-Analyse:  
 Lösungsmittel: Flon-113, interner Standard: Benzol  
 $\delta$  0,9 (t, 2H),  $\delta$  1,24 (t, 3H),  $\delta$  1,63–2,52 (m, 6H),  $\delta$  3,4–3,9 (m, 4H),  $\delta$  3,8 (s, 9H)

35

MS-Analyse:  
 Ionisationsspannung: 70eV  
 m/e und relative Intensität in ihrer Reihenfolge: 772, 29,4%; 654, 5,6%; 121, 100%, 69, 89,1%.

40

IR-Spektrophotometrie:  
 Probe: rein  
 3350, 2950, 1390, 1260–1130, 1090 (cm<sup>-1</sup>).

Die erfindungsgemäßen fluorhaltigen Silanverbindungen haben ausgezeichnete wasser- und ölabweisende Eigenschaften.

45

## Beispiel 14

50

Eine gewöhnliche Glasplatte (24 mm × 75 mm) wird während 30 sec in eine Lösung getaucht, die aus 1,0 g  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,

55

100 g Ethanol und 0,5 g einer 10%igen wässrigen HCl-Lösung besteht. Die Glasplatte wird bei Raumtemperatur getrocknet, wonach der Kontaktwinkel der Platte gemessen wird. Für Wasser beträgt er 110° und für flüssiges Paraffin 75°.

60

## Vergleichsbeispiel 1

Das Verfahren nach Beispiel 14 wird wiederholt, nur werden anstelle der fluorhaltigen Silanverbindung 1,0 g  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  verwendet. Der Kontaktwinkel beträgt für Wasser 35° und für flüssiges Paraffin 37°.

65

## Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren nach Beispiel 14 wird wiederholt, nur werden anstelle der fluorhaltigen Silanverbindung 1,0 g  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  verwendet. Der Kontaktwinkel beträgt für Wasser 27° und für flüssiges Paraffin 34°.

## Beispiel 15

Eine gewöhnliche Glasplatte (25 mm × 75 mm) wird während 1 min in eine Lösung getaucht, die aus 1,0 g

# OS 39 13 485

N-Ethyl-N-[3-(triethyloxsilyl)propyl]-perfluorhexylsulfonamid, 200 ml Ethanol und 0,5 g einer 10%igen HCl-Lösung besteht. Die Glasplatte wird bei Raumtemperatur getrocknet.

Der Kontaktwinkel der so behandelten Platte beträgt für Wasser 110° und für flüssiges Paraffin 76°.

## Vergleichsbeispiel 3

5

Das Verfahren nach Beispiel 15 wird wiederholt, nur werden anstelle der fluorhaltigen Silanverbindung 1,0 g Trimethoxymethylsilan verwendet. Der Kontaktwinkel beträgt für Wasser 35° und für flüssiges Paraffin 37°.

## Vergleichsbeispiel 4

10

Das Verfahren nach Beispiel 15 wird wiederholt, nur werden anstelle der fluorhaltigen Silanverbindung 1,0 g 3-Trimethoxysilylpropylperfluorheptylcarbonat verwendet. Der Kontaktwinkel beträgt für Wasser 81° und für flüssiges Paraffin 49°.

15

## Beispiel 16

3 g N-n-Propyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-perfluorbutylsulfonamid werden mit 100 g Epoxyharz als Haftgrund (ein mit Melamin härbares Epoxyharz der Firma Tokyo Paint Kabushiki Kaisha) gemischt, wonach man das Gemisch auf eine Stahltestplatte (50 mm x 100 mm x 1 mm) der Firma Nippon Test Panel Kabushiki Kaisha bis zu einer Dicke von 0,1 mm aufbringt und bei 120°C während 20 min härtet. Der Kontaktwinkel der Oberfläche wird als Index für die wasser- und ölabweisenden Eigenschaften gemessen. Der Winkel beträgt für Wasser 112° und für flüssiges Paraffin 85°.

20

## Vergleichsbeispiel 5

25

Das in Beispiel 16 verwendete Epoxyharz wird auf eine Stahltestplatte (50 mm x 100 mm x 1 mm) der Firma Nippon Test Panel Kabushiki Kaisha bis zu einer Dicke von 0,1 mm ohne Zugabe der fluorhaltigen Silanverbindung aufgebracht und bei 120°C während 20 min gehärtet. Der Test auf wasser- und ölabweisende Eigenschaften wird unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 16 durchgeführt. Der Kontaktwinkel beträgt für Wasser 33° und für flüssiges Paraffin 12°.

30

## Vergleichsbeispiel 6

35

Das Verfahren nach Beispiel 16 wurde mit 3 g 2-Trifluormethyl-1-trimethoxysilylethan wiederholt. Der Kontaktwinkel beträgt für Wasser 45° und für flüssiges Paraffin 23°.

Werden anorganische Füller wie Glasfasern, Glasperlen, Tonerde, Graphit, Kohlefasern, Molybdänsulfid, Metallpulver wie Bronzepulver, Bleipulver usw. mit der erfundungsgemäßen fluorhaltigen Silanverbindung behandelt, können sie leicht mit Fluorharzen wie Polytetrafluorethylen, Polychlortrifluorethylen, Poly(vinyliden-fluorid), Poly(vinylfluorid), Hexafluorethylen-Hexafluorpropen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether-Copolymer, Chlortrifluorethylen-Ethylen-Copolymer usw. bei guter Affinität vermischt werden, wobei das erhaltene Harzgemisch ausgezeichnete Druck- und Abriebfestigkeit zeigt.

40

Gewöhnlich werden 0,1 bis 20 Gew.-% der fluorhaltigen Silanverbindung, bezogen auf das Füllergewicht, eingesetzt.

45

## Beispiel 17

50 g Glasfasern (Durchmesser ca. 3 µm und Länge ca. 50 µm) werden in 500 ml einer Ethanollösung von 2,5 g

50



mit 1 Gew.-% einer 10%igen wässrigen HCl-Lösung getaucht, wonach das Gemisch mit einer elektrischen Schüttelvorrichtung während 10 min bei Raumtemperatur kräftig gerührt wird. Die auf diese Weise mit der fluorhaltigen Silanverbindung behandelten Glasfasern werden mit Polytetrafluorethylenpulver bei einem Gewichtsverhältnis von 50 : 50 gemischt, wonach das Gemisch durch einen Druck von 400 kg/cm² zu einem einen Durchmesser von 172 mm und eine Dicke von 10 mm aufweisenden Stück verdichtet wird. Das Stück wird dann bei 370°C 1 Stunde lang gebacken, wodurch man durch Polytetrafluorethylen verstärkte Glasfasern erhält.

55

Gemessen wird die Druckfestigkeit (Kompressionsgeschwindigkeit 3 mm/min) sowie die Reibungs- und Abriebfestigkeit. Die Druckfestigkeit wird bei einer Kompressionsgeschwindigkeit von 3 mm/min gemessen, die Reibungs- und Abriebegenschaften werden mit Hilfe des Abriebtestgeräts von Suzuki gemessen. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Ergebnissen des nachfolgenden Vergleichsbeispiels in Tabelle 1 zusammengefaßt.

60

## Vergleichsbeispiel 7

65

Die Methodik nach Beispiel 17 wurde wiederholt, wobei dieselben Glasfasern verwendet wurden, die jedoch nicht mit der fluorhaltigen Silanverbindung behandelt worden waren. Auf diese Weise erhält man ein glasfaser-verstärktes Stück aus Polytetrafluorethylen. Mit diesem Harzstück werden die Tests durchgeführt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Ergebnissen des nachfolgenden Vergleichsbeispiels in Tabelle 1 zusammengefaßt.

# OS 39 13 485

5 nisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

		Beispiel 17	Vergleichs- beispiel 7
10	Druckfestigkeit		
	die für eine 1%ige Verformung erforderliche Belastung (in kg/cm <sup>2</sup> )	98	84
	die für eine 25%ige Verformung erforderliche Belastung (in kg/cm <sup>2</sup> )	346	305
15	Statischer Reibungskoeffizient*)	0,07	0,07
	Dynamischer Reibungskoeffizient	0,24	0,24
	Abriebkoeffizient*) (in kg/cm <sup>2</sup> )	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$
20	*) Testbedingungen: Prüfstück: Stück (256 mm × 20 mm × 15 mm) aus dem nichtrostenden Stahl SUS27 Belastung: 4 kg/cm <sup>2</sup> Geschwindigkeit: 60 m/min Zeitdauer: 16 Stunden nach 30minütiger Vorbehandlung.		

Beispiel 18

25 In einen 1-l-Dreihalskolben mit einem Thermometer, einem Rührer und einem Rückflußkühlrohr werden 50 g Graphitpulver gegeben, wonach man während 1 Stunde unter Rühren 100 ml einer 10 gew.-%igen Lösung derselben fluorhaltigen Silanverbindung wie in Beispiel 17 zutropft. Danach wird das Gemisch zur Entfernung des Lösungsmittels auf 100°C erwärmt. Das auf diese Weise erhaltene Graphitpulver wird mit demselben Polytetrafluorethylenharz gemischt, wonach man dieselben Tests durchführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

30 Vergleichsbeispiel 8

Das Verfahren und die Tests nach Beispiel 17 werden mit unbehandeltem Graphitpulver wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

		Beispiel 18	Vergleichs- beispiel 8
40	Druckfestigkeit		
	die für eine 1%ige Verformung erforderliche Belastung (in kg/cm <sup>2</sup> )	85	76
	die für eine 25%ige Verformung erforderliche Belastung (in kg/cm <sup>2</sup> )	391	355
45	Statischer Reibungskoeffizient*)	0,05	0,06
	Dynamischer Reibungskoeffizient	0,23	0,23
	Abriebkoeffizient*) (in kg/cm <sup>2</sup> )	$6,7 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$

50 Werden anorganische Füller wie Siliciumdioxid, Zinnoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid, Siliciumnitrid, Graphit, Zinkoxide, Eisenoxide, Glimmer, Glasfasern, Kohlefasern, Asbest usw. mit der erfundungsgemäßen fluorhaltigen Silanverbindung behandelt, erhält man Produkte mit ausgezeichneten wasser- und ölabweisenden Eigenschaften und Nichtklebrigkeit.

Gewöhnlich verwendet man, bezogen auf das Gewicht des Füllers, 0,1 bis 20 Gew.-% der fluorhaltigen Silanverbindung.

55 Beispiel 19

50 g Kieselerdepulver (Durchmesser ca. 1 µm) werden mit 500 ml Ethanollösungen, die jeweils 0,1, 1, 5 und 10 Gew.-%  $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  bezogen auf das Gewicht des Füllers, und 1 Gew.-% einer 10%igen wässrigen HCl-Lösung enthalten, gemischt, wonach man das Gemisch mit Hilfe einer elektrischen Schüttelvorrichtung 10 min lang bei Raumtemperatur stark röhrt.

Das Gemisch wird zur Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfen auf 100°C erhitzt, wodurch man die mit der fluorhaltigen Silanverbindung behandelten Kieselerdepulver erhält. Im wesentlichen haftet die gesamte Menge an zugesetzter fluorhaltiger Silanverbindung auf dem Kieselerdepulver.

65 Die IR-Absorptionspektren der so behandelten Kieselerdepulver werden nach der Pulverreflexionsmethode gemessen. Dabei wird festgestellt, daß es aufgrund der C-H-Bindung bei  $2850-2950\text{ cm}^{-1}$  zur Absorption kommt, aufgrund der Sulfonamid-Bindung bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  und aufgrund der C-F-Bindung bei  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ . Es wird somit festgestellt, daß die fluorhaltige Silanverbindung auf der Oberfläche der Kieselerdepulver vorhan-

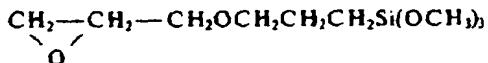
den ist.

Gemessen werden dann die wasserabweisenden Eigenschaften der so behandelten Kieselerdepuver. Diese werden mit 500 ml Wasser gemischt und mit einer elektrischen Schüttelvorrichtung 15 Minuten lang bei Raumtemperatur stark gerührt. Die wasserabweisenden Eigenschaften werden mit dem bloßen Auge bewertet.

5

#### Vergleichsbeispiel 9

Wiederholung des Verfahrens nach Beispiel 19 unter Verwendung von



10

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammen mit denen entsprechend Beispiel 19 zusammengefaßt.

15

Tabelle 3

Beispiel 19 Gehalt an fluorhaltiger Verbindung (in Gew.-%)	wasserabweisende Eigenschaften	Vergleichsbeispiel 9 Gehalt an Silanverbindung (in Gew.-%)	wasserabweisende Eigenschaften
0,1	0	1	X
1	0		
5	◎		
10	◎	10	X

X: Das Kieselerdepuver ist in Wasser vollständig dispergiert.

0: Das Kieselerdepuver ist in Wasser nur teilweise dispergiert und schwimmt zum Teil auf der Wasseroberfläche.

◎: Das Kieselerdepuver schwimmt zur Gänze auf der Wasseroberfläche.

25

#### Beispiel 20

In einen 1-l-Dreihalskolben mit einem Thermometer, einem Rührer und einem Rückflußkühler werden 50 g Tonerdepulver (Durchmesser ca 1 µm) gegeben, wonach man während einer Stunde unter Rühren 50 ml der Lösungen (5, 10, 20 und 25 Gew.-%) derselben fluorhaltigen Silanverbindung zutropft. Danach wird jedes Gemisch zur Entfernung des Lösungsmittels auf 100°C erhitzt. Auf diese Weise erhält man mit derselben fluorhaltigen Silanverbindung behandelte Tonerdepulver.

35

Es wurde nachgewiesen, daß die fluorhaltige Silanverbindung auf der Oberfläche des Tonerdepulvers haftet, wobei die IR-Absorptionsspektren nach der Pulverreflexionsmethode wie in Beispiel 19 ermittelt wurden.

40

#### Vergleichsbeispiel 10

Wiederholung des Verfahrens nach Beispiel 19 unter Verwendung von  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  als Silanverbindung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammen mit denen des Beispiels 19 angegeben.

45

Tabelle 4

Beispiel 19 Gehalt an fluorhaltiger Silanverbindung (in Gew.-%)	wasserabweisende Eigenschaften	Vergleichsbeispiel 10 Gehalt an Silanverbindung (in Gew.-%)	wasserabweisende Eigenschaften
5	0	5	X
10	◎		
20	◎	20	0
25	◎		

50

55

#### Beispiel 21

50 g Kieselerdepuver (Durchmesser ca. 10 µm) werden mit 500 ml Ethanollösungen, die jeweils 0,1, 1, 5 und 10 Gew.-%  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , bezogen auf das Gewicht des Fullers, und 1 Gew.-% einer 10%igen wässrigen HCl-Lösung enthalten, gemischt, wonach man das Gemisch mit Hilfe einer elektrischen Schüttelvorrichtung 20 min lang bei Raumtemperatur stark röhrt.

60

Das Gemisch wird zur Entfernung des Ethanols durch Verdampfen auf 100°C erhitzt, wodurch man die mit der fluorhaltigen Silanverbindung behandelten Kieselerdepuver erhält. Die IR-Absorptionsspektren der so behandelten Kieselerdepuver werden nach der Pulverreflexionsmethode gemessen. Dabei wird festgestellt, daß es aufgrund der C-H-Bindung bei  $2850-2950\text{ cm}^{-1}$  zur Absorption kommt, aufgrund der  $\text{SO}_2\text{N}$ -Bindung bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  und aufgrund der C-F-Bindung bei  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ . Es wird somit festgestellt, daß die fluorhaltige

65

Silanverbindung auf der Oberfläche der Kieselerddepulver vorhanden ist.

Die auf diese Weise behandelten Kieselerddepulver werden mit 50 Gew.-% Epoxyharz als Haftgrund (ein mit Melamin härtbares Epoxyharz der Firma Tokyo Paint Kabushiki Kaisha) gemischt, wonach man das Gemisch auf die Oberfläche von Prüfplatten aus Stahl bis zu einer Dicke von 100 µm aufbringt. Die beschichtbaren Prüfplatten werden dann bei 140°C während 20 min gehärtet und dann auf Wasserbeständigkeit geprüft, d. h. die Platten werden während 2 Stunden in einem Autoklaven erwärmt, der Wasser unter einem Druck von 5 bar enthält. Danach wird der Wassergehalt der Beschichtung gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

10

#### Vergleichsbeispiel 10

Wiederholung des Verfahrens nach Beispiel 21 unter Verwendung von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

15

Tabelle 5

Beispiel 21 Gehalt an fluorhaltiger Silanverbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt	Vergleichsbeispiel 10 Gehalt an Silanverbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt
0,1	≤ 0,3%	1	≥ 3%
1	≤ 0,2%		
5	≤ 0,2%	10	≥ 2%
10	≤ 0,2%		

#### Beispiel 22

30 In einen 1-l-Dreihalskolben mit einem Thermometer, einem Rührer und einem Rückflußkühler werden 50 g Tonerdepulver (Durchmesser ca. 10 µm) gegeben, wonach man während 1 Stunde unter Rühren 50 ml derselben fluorhaltigen Silanverbindung wie in Beispiel 21 (5, 10, 20 und 25 Gew.-%) zutropft. Danach wird das Gemisch zur Abtrennung des Lösungsmittels auf 100°C erwärmt. Der Nachweis der Anwesenheit der fluorhaltigen Silanverbindung auf der Oberfläche der behandelten Kieseläurepulver erfolgt durch die IR-Absorptionsspekttra, die mit der Pulverreflexionsmethode wie in Beispiel 21 beschrieben erhalten wurden. Auch wird wie in Beispiel 21 derselbe Wasserbeständigkeits-test durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

40

#### Vergleichsbeispiel 11

Das Verfahren und die Tests aus Beispiel 22 werden unter Verwendung von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  wiederholt, das in Vergleichsbeispiel 10 als Silanverbindung verwendet wird. Die Ergebnisse sind zum Vergleich mit denen von Beispiel 22 in Tabelle 6 zusammengefaßt.

45

Tabelle 6

Beispiel 22 Gehalt an fluorhaltiger Verbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt	Vergleichsbeispiel 11 Gehalt an Silanverbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt
5	≤ 0,2%	5	≥ 2
10	≤ 0,2%		
20	≤ 0,2%	20	≥ 2%
25	*)		

\*) Geringe Dispersion. Keine Bildung von Beschichtungsmaterial.

#### Beispiel 23

60

Das Verfahren aus Beispiel 22 wird unter Verwendung von Tonerdepulver (Durchmesser ca. 5 µm) wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

65

#### Vergleichsbeispiel 12

Das Verfahren aus Beispiel 23 wird unter Verwendung von  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  als Silanverbindung wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zum Vergleich mit Beispiel 23 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Beispiel 23 Gehalt an F-haltiger Silanverbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt	Vergleichsbeispiel 12 Gehalt an Silanverbindung (in Gew.-%)	Wasser- gehalt	5
0,1	≤ 0,2%	1	≥ 1%	
1	≤ 0,1%			
5	≤ 0,1%	10	≥ 1%	10
10	≤ 0,1%			

## Beispiel 24

Das Verfahren nach Beispiel 22 wird mit 50 g Tonerdepulver (Durchmesser nicht größer als 5  $\mu\text{m}$ ) wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. 15

Vergleichsbeispiel 13

Das Verfahren aus Beispiel 22 wird unter Verwendung von  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  als Silanverbindung wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zum Vergleich mit Beispiel 24 zusammengefaßt. 20

Tabelle 8

Beispiel 24 Gehalt an fluorhaltiger Silanverbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt	Vergleichsbeispiel 13 Gehalt an Silanverbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt	25
5	≤ 0,2%	5	≥ 1%	
10	≤ 0,1%			
20	≤ 0,1%	10	≥ 1%	
25	*)			

\*) Geringe Dispersion. Keine Bildung von Beschichtungsmaterial. 35

## Beispiel 25

50 g Glasfasern (Durchmesser ca. 3  $\mu\text{m}$  und durchschnittliche Länge ca. 50  $\mu\text{m}$ ) werden mit 500 ml Acetonlösungen gemischt, die unterschiedliche Mengen an 40



und 1 Gew.-% einer 10%igen wässrigen HCl-Lösung enthalten, wonach das Gemisch während 20 min bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Konzentrationen der fluorhaltigen Silanverbindung in diesen Lösungen betragen 0,1, 1, 5 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Glasfasern. Nach 30 min wird das Aceton durch Erwärmen auf 100°C entfernt, wonach die so behandelten Glasfasern auf ihr IR-Spektrum nach der Diffusionsreflexionsmethode getestet werden. Dabei werden Absorptions bei 2859–2950  $\text{cm}^{-1}$  (C–H), 1390  $\text{cm}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>N) und 1100–1300  $\text{cm}^{-1}$  (C–F) festgestellt, was bestätigt, daß die fluorhaltige Silanverbindung auf der Oberfläche der Glasfasern vorliegt. Die so behandelten Glasfasern werden mit einem selbsthärtenden Farbuntergrund auf Acrylharzbasis der Firma Tokyo Paint Kabushiki Kaisha, in einer Menge von 50 Gew.-% vermischt, wonach das Gemisch in eine Form (10 cm × 10 cm × 10 cm) gegossen und bei 150°C 30 min gehärtet wird. Das auf diese Weise erhaltene Stück aus Acrylharz wird einem Wasserbeständigkeits test mit Dampf bei 5 bar während 2 Stunden wie in Beispiel 21 beschrieben, unterzogen. Gemessen wird dann der Wassergehalt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. 55

Vergleichsbeispiel 14

Das Verfahren nach Beispiel 25 wird unter Verwendung von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  als Silanverbindung wiederholt und die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. 60

Tabelle 9

	Beispiel 25 Gehalt an fluorhaltiger Silanverbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt	Vergleichsbeispiel 14 Gehalt an Silanverbindung (in Gew.-%)	Wassergehalt
5	0,1	≤ 0,8%	1	≥ 5%
10	1	≤ 0,5%		
10	5	≤ 0,5%	10	≥ 3%
	10	≤ 0,5%		

Werden Metallwerkstoffe wie Kupfer, Aluminium, Eisen, Blei, Zink, Zinn, Titan, Kobalt, Nickel, Chrom usw., Legierungen wie nichtrostende Stähle, Hastelloy®, Inconel®, Stellite® usw., Magnetlegierungen wie Sm-Co-Legierung, Nd-Fe-B-Legierung usw. mit der erfundungsgemäßen fluorhaltigen Silanverbindung behandelt, erhalten sie ausgezeichnete wasser- und ölabweisende Eigenschaften. Die metallischen Werkstoffe können in Form von Blechen, Kugeln, Bändern, usw. verwendet werden.

Werden organische Harzstoffe wie Phenol, Furan-, Xylool-Formaldehyd-, Keton-Formaldehyd-, Harnstoff-, Melamin-, Anilin-, Epoxy-, Poly(vinylacetat)-, Polyacryl-, Poly-, methacryl-, Poly(vinylchlorid)-, Poly(vinyliden-chlorid)-, Polyacrylnitril-, Polyvinylether-, Polycarbonat-, Polyamid-, Polyurethanharz usw. einschließlich fast aller Kohlenwasserstoffharze mit der erfundungsgemäßen fluorhaltigen Silanverbindung behandelt, nehmen diese Stoffe ausgezeichnete wasser- und ölabweisende Eigenschaften an. Die Harze können in Form von Bahnern, Filmen oder Fasern oder in anderer Form vorliegen. Das Haftvermögen und die Wirkung der erfundungsgemäßen Verbindungen werden durch die Form der Substrate nicht beeinflußt.

Wird ferner Papier mit der erfundungsgemäßen fluorhaltigen Silanverbindung behandelt, nimmt es ausgezeichnete wasser- und ölabweisende Eigenschaften an. Dabei umfaßt der Begriff "Papier" maschinell hergestelltes oder handgeschöpftes Papier, Pappe, Wellpappe usw.

Die erfundungsgemäße fluorhaltige Silanverbindung kann zur Verleihung von ausgezeichneten wasser- und ölabweisenden Eigenschaften auf Glas aufgebracht werden.

Die erfundungsgemäße fluorhaltige Silanverbindung kann, wenn beabsichtigt ist, sie Papier zuzusetzen, der Papiermasse zugesetzt werden.

Die erfundungsgemäße fluorhaltige Silanverbindung kann auf die Oberfläche verschiedener Stoffe durch Mischen mit einem Harzbeschichtungsgemisch aufgebracht werden.

35

## Beispiel 26

Eine 0,5%ige Acetonlösung von  $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$  mit 0,5 Gew.-% einer 10%igen wässrigen Essigsäurelösung wird auf eine Aluminiumplatte (100 mm × 50 mm × 1 mm) aufgebracht.

40 Die Kontaktwinkel dieser Platte für Wasser und flüssiges Paraffin werden für die Bewertung ihrer wasser- und ölabweisenden Eigenschaften gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

## Vergleichsbeispiel 15

45 Eine Aluminiumplatte entsprechend Beispiel 26 wird mit einem selbsthärtenden Farbuntergrund auf Acrylhärzbasis der Firma Tokyo Paint Kabushiki Kaisha, bis zu einem Beschichtungsgewicht von 3 Gew.-% beschichtet.

Gemessen werden die wasser- und ölabweisenden Eigenschaften der Aluminiumplatte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammen mit den Ergebnissen von Beispiel 26 zusammengefaßt.

50

## Tabelle 10

		Kontaktwinkel (°)	
		Wasser	flüssiges Paraffin
55	Beispiel 26	143	112
	Vergleichsbeispiel 15	96	28

60

## Beispiel 27

65 Eine 5%ige Acetonlösung von  $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  mit 1 Gew.-% einer 10%igen wässrigen HCl-Lösung wird auf eine Kupferplatte (100 mm × 50 mm × 1 mm) aufgebracht.

Die Platte wird bei 80°C eine Stunde lang getrocknet. Die beschichtete Kupferplatte wird durch IR-Spektro-photometrie geprüft, wobei eine Absorption der C-F-Bindung bei  $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  festgestellt wird, was die Haftung der fluorhaltigen Silanverbindung bestätigt.

Die Platte wird in eine 5%ige wässrige Kochsalzlösung getaucht, wonach man den Gewichtsverlust mißt.

# OS 39 13 485

## Vergleichsbeispiel 16

Die gleiche Kupferplatte wie in Beispiel 27, die nicht mit der fluorhaltigen Silanverbindung behandelt wurde, wird auf dieselbe Weise geprüft. Die Ergebnisse des Beispiels 27 und des Vergleichsbeispiels 16 sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

5

Tabelle 11

Zahl der Tage	Beispiel 27	Vergleichsbeispiel 16	10
1	0%	5%	
2	1%	8%	
3	3%	12%	15
5	5%	18%	
10	8%	24%	

## Beispiel 28

20

Eine 5%ige wässrige Ethanollösung von



25

mit 0,5 Gew.-% einer 10%igen wässrigen n-Propylaminlösung wird auf eine Stahlplatte (100 mm x 50 mm x 1 mm) aufgebracht.

Die Platte läßt man im Freien stehen, wonach man die Fleckenbildung bewertet.

## Vergleichsbeispiel 17

30

Das Verfahren nach Beispiel 28 wird unter Verwendung einer unbehandelten Stahlplatte wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

35

Tabelle 12

Zahl der Tage	Beispiel 28	Vergleichsbeispiel 17	35
1	0	0	40
10	0	Δ	
30	0	X	
60	0	X	
100	Δ	X	45

0 (keine Flecken)

Δ: Flecken an mehreren Stellen

X: Flecken auf der gesamten Oberfläche

50

## Beispiel 29

5 g  $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  werden mit 100 g Epoxyharz als Haftgrund (ein mit Melamin härtbares Epoxyharz der Firma Tokyo Paint Kabushiki Kaisha) gemischt. Der Anstrich wird auf eine Prüfplatte (100 mm x 50 mm x 1 mm) der Firma Nippon Test Panel Kabushiki Kaisha, bis zu einer Dicke von 0,1 mm aufgebracht, wonach die Platte während 20 min bei 120°C gehärtet wird. Die Bewertung der wasser- und ölabweisenden Eigenschaften erfolgt durch Messen der Kontaktwinkel für Wasser und Öl.

55

## Vergleichsbeispiel 18

60

Unter Verwendung des Epoxyharz-Farbuntergrundes entsprechend Beispiel 29, jedoch ohne F-haltige Silanverbindung wird eine Prüfplatte hergestellt, die wie in Beispiel 29 geprüft wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

65

# OS 39 13 485

Tabelle 13

Kontaktwinkel		
5		
Beispiel 29	106°	78°
Vergleichsbeispiel 18	72°	18°

Beispiel 30

10 Der in Beispiel 29 verwendete Epoxyharz-Farbuntergrund wird auf eine Testplatte (100 mm x 50 mm x 1 mm) der Firma Nippon Test Panel Kabushiki Kaisha bis zu einer Dicke von 0,1 mm aufgebracht, wonach die Platte während 30 min bei 80°C vorgehärtet wird.

Diese Platte wird in eine 10 Gew.-%ige Flon-113-Lösung von

15 C8F17SO2N(C3H7)CH2CH2CH2Si(OCH3)3

für 10 sec getaucht und bei 120°C 20 min gehärtet. Die auf diese Weise behandelte Platte wird durch IR-Spektrophotometrie geprüft, wobei eine Absorption der C-F-Bindung bei 1100–1300 cm<sup>-1</sup> festgestellt wird. Die 20 wasser- und ölabweisenden Eigenschaften dieser Platte werden auf dieselbe Weise geprüft.

Vergleichsbeispiel 19

25 Das Verfahren nach Beispiel 30 wird unter Verwendung des F-haltigen Tensids C8F17SO3Na wiederholt. Die wasser- und ölabweisenden Eigenschaften werden auf dieselbe Weise geprüft.

Tabelle 14

Kontaktwinkel (°)		
	Wasser	flüssiges Paraffin
30		
Beispiel 30	110°	82°
Vergleichsbeispiel 19	74°	20°

Beispiel 31

40 Ein Acrylharz-Farbuntergrund (selbsthärtendes Acrylharz der Firma Tokyo Paint Kabushiki Kaisha) wird auf eine Testplatte (100 mm x 50 mm x 1 mm) der Firma Nippon Test Panel Kabushiki Kaisha bis zu einer Dicke von 0,1 mm aufgebracht, wonach bei 170°C während 20 min gehärtet wird. Diese Platte wird in eine 10 Gew.-%ige Acetonlösung von

45 C8F17SO2N(C2H5)CH2CH2CH2Si(OCH3)3

während 30 sec getaucht und bei Raumtemperatur getrocknet. Die auf diese Weise behandelte Platte wird durch IR-Spektrophotometrie geprüft, wobei eine Absorption der C-F-Bindung bei 1100–1300 cm<sup>-1</sup> festgestellt wird. Die Haftung der F-haltigen Silanverbindung wird nachgewiesen.

Vergleichsbeispiel 20

50 Das Verfahren nach Beispiel 31 wird unter Verwendung eines F-haltigen Tensids C7F15CO2K anstelle der F-haltigen Silanverbindung wiederholt. Durch IR-Spektrometrie wird keine C-F-Bindung festgestellt.

Die wasser- und ölabweisenden Eigenschaften werden auf dieselbe Weise geprüft. Die Ergebnisse sind in 55 Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15

Kontaktwinkel (°)		
	Wasser	flüssiges Paraffin
60		
Beispiel 31	105°	80°
Vergleichsbeispiel 20	72°	28°

## Beispiel 32

Im Handel erhältliches DIN A4-Briefpapier der Firma Kokuyo Kabushiki Kaisha, wird in eine 3 Gew.-%ige Acetonlösung von



5 min lang getaucht und danach während 2 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Auf diese Weise erhält man ein mit der F-haltigen Silanverbindung imprägniertes Papier. Dieses wird IR-spektrophotometrisch geprüft, wobei man eine Absorption der C-F-Bindung bei  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$  feststellt. Dies beweist die Haftung der F-Silanverbindung.

Nach Auftröpfen von Wasser und flüssigem Paraffin auf das Papier wird die Absorption gemessen und bewertet.

## Vergleichsbeispiel 21

Das Verfahren nach Beispiel 32 wird mit demselben Papier, das jedoch nicht behandelt wurde, wiederholt. Die Ergebnisse aus Beispiel 32 und Vergleichsbeispiel 21 sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16

	Absorptionsdauer Wasser	flüssiges Paraffin
Beispiel 32	42 sec	1 min 12 sec
Vergleichsbeispiel 21	innerhalb 1 sec	innerhalb 5 sec

Bezogen auf das Gewicht der Papiermasse werden dieser 2%



zugesetzt, wonach daraus Papier hergestellt wird.

IR-spektrophotometrisch stellt man eine Absorption der C-F-Bindung bei  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$  fest. Auf dieselbe Weise wie in Beispiel 32 werden die wasser- und ölabweisenden Eigenschaften bewertet.

## Vergleichsbeispiel 22

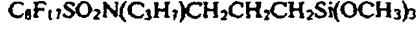
Das Verfahren nach Beispiel 33 wird wiederholt, jedoch ohne die F-Silanverbindung. Die Ergebnisse aus Beispiel 33 und Vergleichsbeispiel 22 sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17

	Absorptionsdauer Wasser	flüssiges Paraffin
Beispiel 33	1 min 7 sec	1 min 59 sec
Vergleichsbeispiel 22	weniger als 1 sec	innerhalb 5 sec

## Beispiel 34

Im Handel erhältliche Wellpappe der Firma Kashiwaya Shiki Kogyo Kabushiki Kaisha, wird in eine 5 Gew.-%ige Benzollösung von

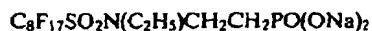


3 min lang getaucht und danach während 1 Stunde bei  $50^\circ\text{C}$  getrocknet.

Die Pappe wird IR-spektrophotometrisch geprüft, wobei man eine Absorption der C-F-Bindung bei  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$  feststellt. Dies bestätigt die Anwesenheit der F-haltigen Verbindung. Wasser- und ölabweisende Eigenschaften werden auf dieselbe Weise bewertet.

## Vergleichsbeispiel 23

Das Verfahren nach Beispiel 34 wird unter Verwendung von



anstelle der F-haltigen Silanverbindung wiederholt. Die Ergebnisse aus Beispiel 34 und Vergleichsbeispiel 23 sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18

	Absorptionsdauer Wasser	flüssiges Paraffin
Beispiel 34	1 min 16 sec	1 min 39 sec
Vergleichsbeispiel 23	47 sec	1 min 3 sec

Wird gefärbte Keramik wie Fliesen, Töpferwaren, Porzellan usw. mit der F-Silanverbindung behandelt, erhalten sie ausgezeichnete Farbechtheit und erhöhte chemische Beständigkeit. Ein Auswaschen der Pigmente bzw. Pigmentelemente (wie z. B. Cadmium, Blei u. a.) wird auf diese Weise wirkungsvoll verhindert. Im Falle von Fliesen wird das Wachstum von Schimmel und Moos auf der Oberfläche wirksam verhindert.

## Beispiel 35

Gefärbte Fliesen werden dadurch hergestellt, daß man im Handel erhältliche farblose Halbporzellanfliesen mit einer Paste beschichtet, die bereitet wird durch Mischen von 5 Gew.-Teilen Cadmiumpigment, 95 Gew.-Teilen einer kein Blei enthaltenden Niedertemperaturglasur aus Borsäure (SK010a), 0,2 Gew.-Teilen Methylcellulose und 60 Gew.-Teilen Wasser und durch Vermahlen des Gemisches während 30 min in einer Kugelmühle und Brennen der beschichteten Fliesen bei 1000°C nach dem Trocknen.

Die auf diese Weise hergestellten gefärbten Fliesen werden mit N-n-Propyl-N-[3-(trimethoxy)silylpropyl]-perfluoroctylsulfonamid beschichtet, das mit Ethanol bis zu der in Tabelle 19 angegebenen Konzentration verdünnt wurde, und getrocknet. Jede der auf diese Weise behandelten Fliesen wird während 24 Stunden in 300 ml einer 4%igen Essigsäurelösung getaut. Danach wird mit Hilfe eines Atomabsorptionsspektrometers die Menge an herausgelöstem Cadmium gemessen. Außerdem werden die Fliesen getrocknet und auf die Alkaliablagerung auf der Oberfläche (Effloreszenz) geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

## Beispiel 36

Gefärbte Fliesen werden dadurch hergestellt, daß man im Handel erhältliche farblose Halbporzellanfliesen mit einer Paste beschichtet, die bereitet wird durch Mischen von 0,68 Gew.-Teilen Eisen(II)-oxid, 0,32 Gew.-Teilen Kobaltoxid, 100 Gew.-Teilen einer kein Blei enthaltenden Niedertemperaturglasur (SK010a), 0,2 Gew.-Teilen Methylcellulose und 60 Gew.-Teilen Wasser und durch Vermahlen des Gemisches während 30 min in einer Kugelmühle und Brennen der beschichteten Fliesen bei 1050°C nach dem Trocknen.

Die auf diese Weise hergestellten gefärbten Fliesen werden mit N-n-Propyl-N-[3-(trichlor)silylpropyl]-perfluoroctylsulfonamid beschichtet, das mit Ethanol bis zu der in Tabelle 19 angegebenen Konzentration verdünnt wurde, und getrocknet. Jede der auf diese Weise behandelten Fliesen wird während 24 Stunden in 300 ml einer 4%igen Essigsäurelösung getaut. Danach wird mit Hilfe eines Atomabsorptionsspektrometers die Menge an herausgelöstem Blei gemessen. Außerdem werden die Fliesen getrocknet und auf die Alkaliablagerung auf der Oberfläche geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

## Beispiel 37

Gefärbte Fliesen werden dadurch hergestellt, daß man im Handel erhältliche farblose Halbporzellanfliesen mit einer Paste beschichtet, die bereitet wird durch Mischen von 2 Gew.-Teilen Manganoxid, 98 Gew.-Teilen einer kein Blei enthaltenden Mitteltemperaturglasur (SK4), 0,3 Gew.-Teilen Methylcellulose und 60 Gew.-Teilen Wasser und durch Vermahlen des Gemisches während 30 min in einer Kugelmühle und Brennen der beschichteten Fliesen bei 1200°C nach dem Trocknen.

Die auf diese Weise hergestellten gefärbten Fliesen werden mit N-n-Propyl-N-[3-(trichlor)silylpropyl]-perfluoroctylsulfonamid beschichtet, das mit Ethanol bis zu einer Konzentration von 5% verdünnt wurde. Die auf diese Weise behandelten Fliesen werden bis zur Mitte in Wasser eingetaucht, wonach man sie stehen läßt, um das Wachstum von Schimmel und Moosen zu beobachten. Nach 3 Monaten war ein Wachstum von Schimmel und Moosen nicht zu beobachten.

## Vergleichsbeispiel 24

Die nach Beispiel 35 hergestellten gefärbten Fliesen werden ohne Oberflächenbehandlung in eine 4%ige Essigsäurelösung für 24 Stunden getaut, wonach die herausgelöste Menge an Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie gemessen wird. Außerdem wird auf Alkaliablagerung geprüft.

# OS 39 13 485

## Vergleichsbeispiel 25

Die nach Beispiel 36 hergestellten gefärbten Fliesen werden auf die herausgelöste Menge an Blei und auf Alkaliablagerung wie im Vergleichsbeispiel 24 geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

5

Tabelle 19

Beispiel	Probe	Konz. %	Herausgelöste Menge (in ppm)		Alkaliablagerung (visuelle Bewertung)	
			Cd	Pb		10
Bsp. 35	1	1,0	0,05	—	nein	
Bsp. 35	2	5,0	0,00	—	nein	
Bsp. 35	3	10,0	0,00	—	nein	
Vgl.-Bsp. 24	—	—	15	—	ja	15
Bsp. 36	1	1,0	—	0,08	nein	
Bsp. 36	2	5,0	—	0,00	nein	
Bsp. 36	3	10,0	—	0,00	nein	
Vgl.-Bsp. 25	—	—	58,6	—	ja	20

## Beispiel 38

Gefärbte Fliesen werden dadurch hergestellt, daß man im Handel erhältliche farblose Halbporzellanfliesen mit einer Paste beschichtet, die bereitet wird durch Mischen von 2 Gew.-Teilen Manganoxid, 92 Gew.-Teilen einer kein Blei enthaltenden Mitteltemperaturglasur (SK4), 0,2 Gew.-Teilen Methylcellulose und 60 Gew.-Teilen Wasser und durch Vermahlen des Gemisches während 30 min in einer Kugelmühle und Brennen der beschichteten Fliesen bei 1200°C nach dem Trocknen.

25

Die auf diese Weise hergestellten gefärbten Fliesen werden mit N-n-Propyl-N-[3-(trichlor)silylpropyl]-perfluorocetylisonamid beschichtet, das mit Ethanol bis zu einer Konzentration von 5% verdünnt wurde. Die auf diese Weise behandelten Fliesen werden bis zur Mitte in Wasser eingetaucht, wonach man sie stehen läßt, um das Wachstum von Schimmel und Moosen zu beobachten. Nach 3 Monaten war ein Wachstum von Schimmel und Moosen nicht zu beobachten.

30

## Vergleichsbeispiel 26

35

Die nach Beispiel 37 hergestellten gefärbten Fliesen werden auf das Wachstum von Schimmel und Moosen bei fehlender Oberflächenbehandlung entsprechend Beispiel 37 geprüft. Innerhalb von 1 Monat wuchsen Moose.

Werden organische Baustoffe wie Stoffe für die Verfügung von Mauern, Luft enthaltende Leichtbetonplatten (ALC), Schieferfeln, Calciumsilikatplatten, geformte Zementstoffe, gehärteter Zementmörtel, Beton usw. mit der F-Silanverbindung behandelt, erhält man Produkte mit verbesserten wasser- und ölabweisenden Eigenschaften, erhöhter Flecken- und Witterungsbeständigkeit, guter Haftung der Beschichtungsmaterialien usw. sowie außerdem mit Frostbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Wachstum von Schimmel und Moosen usw. Diese Baustoffe können vor der Behandlung mit der F-Silanverbindung mit anderen Beschichtungsmaterialien überzogen werden.

40

Werden diese Stoffe mit der F-Silanverbindung behandelt, wird diese gewöhnlich mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel in einer Konzentration von 0,001 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% verdünnt.

45

## Beispiel 39

50

Ein Material zur Verfügung von Mauern wird hergestellt, indem man 100 Gew.-Teile Portlandzement, 300 Gew.-Teile Sand, 0,2 Gew.-Teile Methylcellulose und 60 Gew.-Teile Wasser miteinander vermisch. Dieses Material wird dann auf einen Betonblock (30 cm x 30 cm x 5 cm) bis zu einer Dicke von 5 mm mit Hilfe einer Maurerkelle aufgebracht.

55

Nach der Verteilung des Blocks wird in feuchter Luft 2 Wochen lang gehärtet, wonach eine 5%ige Ethanollösung von  $C_6F_{11}SO_2N(CH_3)_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  auf das Material aufgebracht wird, wonach schließlich getrocknet wird. Der Prüfblock wird dann 5 cm tief in Wasser gestellt und in einem Raum bei 35°C und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95% 3 Monate stehengelassen. Ein Wachstum von Schimmel und Moos wird nicht beobachtet.

60

## Vergleichsbeispiel 27

65

Auf die Oberfläche des nach Beispiel 39 hergestellten Prüfblocks wird eine 5%ige Ethanollösung von  $CH_3Si(OCH_3)_3$  aufgebracht, wonach der Block wie in Beispiel 39 geprüft wird. Nach 3 Monaten bildet sich Schimmel.

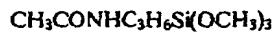
Beispiel 40

5 Eine Emulsionsfarbe wird bereitet, indem man 40 Gew.-Teile einer Acrylemulsionsbeschichtung ("EC720") der Firma Dai-Nippon Ink Kogyo Kabushiki Kaisha, 25 Gew.-Teile Titanoxid, 0,2 Gew.-Teile Natriumoleat und 0,3 Gew.-Teile Methylcellulose miteinander vermischt. Dieser Anstrich wird auf die Oberfläche einer Schiefertafel (150 x 50 x 3 mm) aufgebracht. Nach Trocknen des Anstrichs wird auf die gestrichene Oberfläche der Schiefertafel einmal eine 0,1%ige Ethanollösung von  $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  aufgebracht.

10 Die Kanten und die Rückseite dieser Prüfplatte werden geschützt, wonach man die Platte 1 Jahr lang unter freiem Himmel stehenläßt. Blasenbildung, Abblättern, und Fleckenbildung auf der Oberfläche werden danach nicht beobachtet.

Vergleichsbeispiel 28

15 Auf die gestrichene Oberfläche der Prüfschieferplatte, hergestellt nach Beispiel 40, wird eine 5%ige Ethanollösung von



20 aufgebracht und getrocknet. Die Platte läßt man 1 Jahr lang in gleicher Weise wie in Beispiel 40 unter freiem Himmel stehen. Es kommt zwar nicht zur Blasenbildung und zum Abblättern, die Oberfläche zeigt jedoch starke Fleckenbildung.

Vergleichsbeispiel 29

25 Auf die gestrichene Oberfläche der Prüfschieferplatte, hergestellt nach Beispiel 40, wird eine 5%ige Ethanollösung der bekannten Verbindung



30 aufgebracht und getrocknet. Die Platte läßt man 1 Jahr lang in gleicher Weise wie in Beispiel 40 unter freiem Himmel stehen. Es kommt zwar nicht zur Blasenbildung und zum Abblättern, die Oberfläche zeigt jedoch schwache Fleckenbildung.

Beispiel 41

35 Eine Kieseladerfarbe wird bereitet, indem man 20 Gew.-Teile kolloidaler Kieselader ("Snow Tex") der Firma Nissan Kagaku Kabushiki Kaisha, 10 Gew.-Teile Titanoxid, 20 Gew.-Teile Calciumcarbonat, 0,2 Gew.-Teile Natriumoleat, 0,4 Gew.-Teile Methylcellulose und 50 Gew.-Teile Wasser miteinander vermischt. Dieser Anstrich wird auf die Oberfläche einer Schiefertafel (150 mm x 50 mm x 3 mm) aufgebracht. Nach Trocknen des Anstrichs wird auf die gestrichene Oberfläche der Schieferplatte einmal eine 5%ige Ethanollösung von

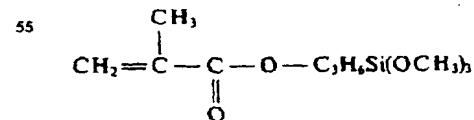


aufgebracht.

45 Die Kanten und die Rückseite dieser Prüfplatte werden geschützt und die untere Hälfte der Platte wird in Wasser getaucht. Nach 3 Monaten sind Blasenbildung und Abblättern nicht festzustellen. Auch zeigt sich in Höhe des Wasserspiegels fast keine Fleckenbildung.

Vergleichsbeispiel 30

50 Auf die Oberfläche der mit der Kieseladerfarbe beschichteten Schieferplatte, hergestellt nach Beispiel 41, wird eine 5%ige Ethanollösung von



60 aufgebracht und getrocknet. Die untere Hälfte der Platte wird in Wasser getaucht. Nach 3 Monaten blättert die Farbschicht in der Umgebung des Wasserspiegels ab.

Beispiel 42

65 Ein ALC-Block (150 mm x 40 mm x 40 mm) wird zur Imprägnierung in eine 10%ige Ethanollösung von



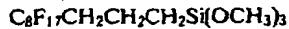
# OS 39 13 485

getaucht und getrocknet. Der Prüfblock wird zur Gänze in Wasser getaucht und einem Einfrier- und Auftaucyclus mit einer Abkühlung auf -20°C während 2 Stunden und Erwärmen bei 30°C während 2 Stunden unterworfen. Pro Tag werden 2 Cycles durchgeführt. Nach 50 Cycles kommt es zu keiner Rißbildung und auch zu keinem Bruch.

5

## Vergleichsbeispiel 31

Derselbe ALC-Block wie in Beispiel 42 wird in eine 10%ige Ethanoliösung von



10

zur Imprägnierung getaucht und getrocknet. Der Block wird derselben Prüfung wie in Beispiel 42 unterzogen. Nach 20 Einfrier- und Auftaucyclen sind Rißbildung und Bruch nicht festzustellen, nach 40 Cycles kommt es jedoch zum Riß und bei 50 Cycles bricht der Block.

15

## Vergleichsbeispiel 32

Derselbe ALC-Block wie in Beispiel 42 wird zur Imprägnierung in eine 10%ige Ethanollösung von



20

getaucht und getrocknet. Der Block wird derselben Prüfung wie in Beispiel 42 unterzogen. Nach 20 Einfrier- und Auftaucyclen springen vom Block Stücke ab und nach 30 Cycles kommt es zum Bruch.

25

## Beispiel 43

Auf die Oberfläche einer Schiefertafel (300 mm x 300 mm x 5 mm) wird einmalig eine 10%ige Ethanollösung von



30

aufgebracht, wonach getrocknet wird. Die Wasserdurchlässigkeit dieser Schieferplatte wird entsprechend der Methode nach JIS A6910 geprüft. Selbst nach 24 Stunden wird keine Wasseraufnahme festgestellt.

35

## Vergleichsbeispiel 33

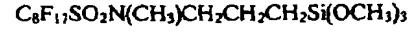
Dieselbe Schieferplatte wie im Beispiel 43 wird dem Test nach Beispiel 43, jedoch ohne Behandlung mit der F-Silanverbindung unterzogen. Nach einer Stunde waren über 30 ml Wasser aufgesogen.

40

## Beispiel 44

Ein Zementblock wird hergestellt durch Mischen von 100 Gew.-Teilen Portland-Zement, 200 Gew.-Teilen Sand und 40 Gew.-Teilen Wasser und anschließendes Formen. Der Block wird 1 Tag lang bei Raumtemperatur gehärtet. Eine 5%ige Ethanollösung von

45



wird auf die Oberfläche des Blocks aufgebracht und getrocknet. Die Seitenflächen und die Rückenflächen werden geschützt und man läßt den Block bei 5°C und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95% stehen. Selbst nach 1 Monat ist eine Alkaliablagerung nicht festzustellen.

50

## Vergleichsbeispiel 34

Derselbe Zementblock wie in Beispiel 44 wird dem Test nach Beispiel 44, jedoch ohne Behandlung mit der F-Silanverbindung unterzogen. Nach 1 Woche kommt es zur Alkaliablagerung auf der Oberfläche.

55

Wird die Oberfläche von Metallen wie Kupfer, einem typischen elektrisch leitenden Material, Gold, Silber, Eisen, Aluminium und verschiedenen Arten von Legierungen mit der F-Silanverbindung behandelt, weist diese geschmolzenes Lot und Lotpaste zurück und verliert ihre Lötabilität. Diese kann leicht durch Entfernung, z. B. durch Abkratzen der Schicht der F-Silanverbindung wiederhergestellt werden, weshalb eine derartig behandelte Metallplatte für die Herstellung von integrierten Schaltungen verwendet werden kann.

60

## Beispiel 45

Eine 0,5%ige Ethanollösung von

65



mit 0,3 Gew.-% einer 10%igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wird auf eine Kupferplatte (100 x 50 x 1 mm) aufgebracht. Auf

die Oberfläche der so behandelten Kupferplatte wird geschmolzenes Zinnbleilot aufgetropft. Nach dem Abkühlen haftet der Lotropfen der Kupferplatte nicht an und läßt sich bei leichter Berührung ohne weiteres entfernen.

Werden mit der F-Silanverbindung behandelte anorganische Pigmente in Beschichtungen eingearbeitet, werden die Pigmente gut dispergiert und man erhält beständige Beschichtungen. Mit der F-Silanverbindung behandelte anorganische Pigmente zeigen im Falle von weißem Pigment einen höheren Weißgrad, Farbstärke und Deckfähigkeit. Die Behandlung anorganischer Pigmente mit der F-Silanverbindung ist oben erklärt worden.

#### Beispiel 46

10 Während 100 Gew.-Teile Titanoxidpigment bei hoher Geschwindigkeit mit Hilfe eines Henschel-Mischers gerührt werden, wird dem Pigment tropfenweise eine Lösung von 0,1 Gew.-Teilen von



15 in 10 Gew.-Teilen Aceton zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Gemisch bei 150°C zur Entfernung des Lösungsmittels gehalten. Das Pigment wird in einer Flüssigstrahlmühle erneut pulverisiert, wodurch man ein Titanoxidpigment erhält, das mit der F-Silanverbindung behandelt ist. Das Titanoxidpigment wird mit den unten angeführten Stoffen (Formulierung 1) gemischt, wodurch man eine weiße Farbe erhält.

#### Formulierung 1

	Komponente	Gew.-Teile
	Behandeltes Titanoxidpigment	30
25	"Lumiflon LF-200C" (eine Fluorharzlösung der Firma Asahi Glass Co., Feststoffgehalt 60%)	142,9
	Xylool	35,7
	Methylisobutylketon	107,1
	Isocyanat (Härter)	13,3

30 Das Beschichtungsgemisch wird auf ein Prüfpapier zur Feststellung der Deckfähigkeit bis zu einer Dicke von 0,00254 cm aufgebracht. Das auf diese Weise beschichtete Papier wird als Probe verwendet, wobei man die L, a, b-Werte des weißen Anteils mißt. Der Weißgrad wird berechnet

35 als

$$100 - \sqrt{100 - L^2 + a^2 + b^2}$$

40 Der 60°-Glanz des weißen Teils wird mit einem Glanzmesser gemessen und das Deckfähigkeitsverhältnis (Reflexion des schwarzen Teils/Reflexion des weißen Teils) mit einem Reflektometer gemessen. Außerdem wird anstelle von 30 Gew.-Teilen Titanweiß eine schwarze Farbe derselben Formulierung mit 1,5 Gew.-Teilen Kohlenstoffrühr hergestellt. 30 Gew.-Teile der schwarzen Farbe werden mit 100 Gew.-Teilen der beschriebenen weißen Farbe vermischt, wonach die Farbstärke der weißen Farbe geprüft wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 45 zusammengefaßt.

#### Vergleichsbeispiel 35

50 Hergestellt wird eine weiße Farbe der Formulierung 1 mit unbehandeltem Titanoxid. Entsprechend Beispiel 46 werden der Weißgrad, der 60°-Glanz, die Deckfähigkeit und die Farbstärke geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

#### Beispiel 47

55 In einer Lösung von 10 Gew.-Teilen von



60 in 300 Gew.-Teilen Ethanol werden 100 Gew.-Teile Titanoxid in gleicher Weise wie in Beispiel 46 dispergiert und das so hergestellte Titanoxid wird mit der F-Silanverbindung behandelt. Ein weißer Anstrich wird hergestellt entsprechend der Formulierung und dem Verfahren nach Beispiel 46. Die mit diesem Anstrich beschichteten Proben werden der Prüfung nach Beispiel 46 unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

#### Vergleichsbeispiel 36

65 Auf diese Weise wie in Beispiel 47 wird ein weißer Anstrich bereitet, nur daß als Oberflächenbehandlungsmittel die fluorfreie Verbindung

# OS 39 13 485



verwendet wird. Die mit diesem Anstrich beschichteten Proben werden der Prüfung nach Beispiel 46 unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

## Beispiel 48

30 Gew.-Teile Titanoxid werden in 114,2 Gew.-Teilen Toluol dispergiert, wonach der Dispersion 6 Gew.-Teile



zugesetzt werden, worauf das Gemisch durchmischt und 60 min lang gerührt wird. Nach Zugabe von 171,5 Gew.-Teilen einer Fluorharzlösung ("Lumiflon LF-100" der Firma Asahi Glass Co., Feststoffgehalt 50%) wird das Gemisch 60 min lang gerührt. Dann werden 5,2 Gew.-Teile Melamin zugesetzt, wonach das Gemisch 15 min lang gerührt wird, wodurch man einen weißen Anstrich erhält. Ein Prüfling wird dadurch hergestellt, daß man diesen Anstrich auf eine polierte Stahlplatte bis zu einer Dicke von 70 g/m<sup>2</sup> aufbringt und die beschichtete Platte dann bei 200°C 5 min lang härtet. Gemessen werden dann die Weiß, der 60°-Glanz, die Deckfähigkeit und die Farbstärke. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

## Referenzbeispiel

100 Gew.-Teile Calciumcarbonatpulver werden in einer Lösung von 5 Gew.-Teilen



in 300 Gew.-Teilen Ethanol dispergiert, wonach man die Dispersion 60 min lang röhrt. Durch Filtration und Trocknung erhält man dann das mit der F-Silanverbindung behandelte Calciumcarbonatpulver. Durch Mischen dieses Pulvers mit den nachfolgend angeführten Stoffen (Formulierung 2) erhält man einen weißen Anstrich.

### Formulierung 2

Komponente	Gew.-Teile	30
Behandeltes Calciumcarbonatpulver	25	
Titanoxid	5	
"Lumiflon LF-100" (eine Fluorharzlösung der Fa. Asahi Glass Co., Feststoffgehalt 50%)	171,2	35
Toluol	114,2	
Melamin (Härter)	5,2	

Diesen weißen Anstrich bringt man auf die Oberfläche eines Papiers für die Deckfähigkeitsprüfung auf, wonach man das Papier bei 130°C während 40 min härtet. Die Weiß, der 60°-Glanz, die Deckfähigkeit und die Farbstärke dieses Anstrichs werden in derselben Weise gemessen wie in Beispiel 46.

Tabelle 20

Beispiel	Weiß	60°-Glanz	Deckfähigkeit	Farbstärke*)	45
Bsp. 46	88	78	92	125	50
47	87	77	91	125	
48	88	80	—	118	
51	85	75	90	—	
Vgl. Bsp. 35	84	74	82	100	
36	85	75	85	107	55
39	84	72	85	—	

\*) Bei den Werten wird jeweils auf die Farbstärke des unbehandelten Pigments von 100 Bezug genommen.

## Beispiel 49

Rotes Eisenoxid wird behandelt mit



auf dieselbe Weise wie in Beispiel 48 und mit den nachfolgend aufgeführten Stoffen (Formulierung 3) gemischt, wodurch man den einen Anstrich erhält.

## Formulierung 3

	Komponente	Gew.-Teile
5	Behandeltes Pigment	2
	Calciumcarbonat	10
	Toluol	50
	"Lumiflon LF-100" (eine Fluorharzlösung der Fa. Asahi Glass Co., Feststoffgehalt 50%)	40
10.	Isocyanat (Härter)	3,7

Der Anstrich wird auf eine Schiefertafel (50 mm x 150 mm) bis zu einer Dicke von 150 g/cm<sup>2</sup> aufgebracht. Die auf diese Weise erhaltene Probe wird mit einem Colorimeter zur Messung der L-, a- und b-Werte geprüft. Die Farbdifferenz  $\Delta E$  zwischen der Probe mit zugesetztem Titanoxid und der Probe ohne dieses wird wie folgt berechnet:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

20 Ein Anstrich wird wie oben beschrieben bereitet, nur daß unbehandeltes rotes Eisenoxid verwendet wird. Die Farbdifferenz  $\Delta E'$  wird anhand einer Probe gemessen, die auf dieselbe Weise wie oben angegeben hergestellt wird. Der Wert  $\Delta E/\Delta E'$ , wie er in Tabelle 21 angegeben ist, ist ein Maß für die Farbstärke des behandelten Pigments. Liegt dieser Wert unter 1, d. h. wenn er kleiner ist, ist auch die Farbstärke geringer. Der  $\Delta E/\Delta E'$ -Wert dieses Pigments beträgt 0,85, wie Tabelle 21 zeigt.

## Beispiel 50

Ein Anstrich wird bereitet wie im Referenzbeispiel, nur daß schwarzes Eisenoxid, behandelt mit 10%  $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ ,

verwendet und dann auf dieselbe Weise geprüft wird. Der  $\Delta E/\Delta E'$ -Wert beträgt 0,95.

## Vergleichsbeispiel 37

Ein Anstrich wird bereitet wie im Referenzbeispiel, nur daß rotes Eisenoxid, behandelt mit 0,1%  $C_3H_7Si(OCH_3)_3$ ,

40 verwendet und dann auf dieselbe Weise geprüft wird. Der  $\Delta E/\Delta E'$ -Wert beträgt 0,98.

## Vergleichsbeispiel 38

45 Ein Anstrich wird bereitet wie im Referenzbeispiel, nur daß schwarzes Eisenoxid, behandelt mit 10%  $CH_3CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ,

50 verwendet und dann auf dieselbe Weise geprüft wird. Der  $\Delta E/\Delta E'$ -Wert beträgt 0,95.

Die Ergebnisse des Beispiels 49 bis Vergleichsbeispiel 38 sind in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Tabelle 21

	Bsp.	Pigment	F-haltiges Silan	Menge	$\Delta E/\Delta E'$
55	Bsp.				
	49	Rotes Eisenoxid	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2_3Si(OCH_3)_3$	0,1	0,85
	50	Schwarzes Eisenoxid	$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2_3Si(OCH_3)_3$	10,0	0,75
60	Vgl.-Bsp.				
	37	Rotes Eisenoxid	$C_3H_7Si(OCH_3)_3$	0,1	0,95
	38	Schwarzes Eisenoxid	$CH_3CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	10,0	0,95

## Beispiel 51

65 Feinverteiltes Kieselzelpulver ("Aerosil Nr. 200" der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha), das einen Anstrichzusatz mit Verdickerwirkung darstellt, wird mit 3,0 Gew.-% F-haltiger Silanverbindung wie in Beispiel 47, d. h. mit

# OS 39 13 485



behandelt. Danach wird unter Verwendung der nachfolgend angeführten Stoffe (Formulierung 4) ein Anstrich hergestellt.

## Formulierung 4

5

Komponente	Gew.-Teile	
Behandeltes feinverteiltes Kieselerdepulver	2	
Titanoxidpigment	10	10
"Lumiflon LF-300" (eine niedrigviskose Fluorharzlösung der Fa. Asahi Glass Co.)	30	
Toluol	60	
Isocyanat (Härter)	2,8	

15

Mit diesem Anstrich wird dieselbe Prüfung wie in Beispiel 46 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

## Vergleichsbeispiel 39

20

Ein Anstrich wird auf dieselbe Weise wie in Beispiel 51 bereitet, nur daß unbehandeltes feinverteiltes Kieselerdepulver verwendet wird. Der Anstrich wird wie in Beispiel 51 geprüft. Der Anstrich aus Beispiel 51 ist besser als der aus dem Vergleichsbeispiel, und zwar um 2,3% in bezug auf die Weißheit, um 3,6% in bezug auf den 60°-Glanz und um 8,4% in bezug auf die Abdeckung.

25

Diese Anstriche werden zentrifugiert, wonach man sie stehenläßt, um aus Ausfällung zu prüfen. Der mit dem feinverteilten Kieselerdepulver, das mit der F-Silanverbindung behandelt wurde, hergestellte Anstrich fällt beim Zentrifugieren bei 1000 UpM während 30 min nicht aus. Die mit dem nichtbehandelten feinverteilten Kieselerdepulver hergestellten Anstriche fallen unter denselben Bedingungen aus. Es wird nachgewiesen, daß das feinverteilte Kieselerdepulver, behandelt mit der F-Silanverbindung, bessere Verdickereigenschaften hat als das unbehandelte feinverteilte Kieselerdepulver.

30

Die erfundungsgemäßen F-haltigen Silanverbindungen verbessern die wasser- und ölabweisenden Eigenschaften, die Fleckenbildungsbeständigkeit sowie die Beständigkeit gegenüber zugesetzten Lösungsmitteln für Wachs. Zu diesem Zweck werden die Verbindungen dem Wachs in einer Menge von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wachs, zugesetzt. Gewöhnlich werden die Verbindungen mit dem Wachs in Form einer Schmelze vermischt. Sie können jedoch auch in Form einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Wachs vermischt werden.

35

## Beispiel 52

40

3,5 g



werden gemischt mit einer Schmelze von 100 g eines im Handel erhältlichen Wachs ("Hoechst Wax S" der Fa. Nippon Hoechst Kabushiki Kaisha), wonach das Gemisch auf die Oberfläche eines 5 mm dicken Objektträgers aufgebracht wird. Gemessen werden dann die Kontaktwinkel für Wasser und flüssiges Paraffin. Diese betragen 123 bzw. 82°. Die Winkel für reines Wachs betragen 91 bzw. 28°.

45

## Vergleichsbeispiel 40

50

Beispiel 52 wird wiederholt, wobei anstelle der F-Silanverbindung ein im Handel erhältliches F-Tensid ("EF-TOP-2017") der Fa. New Akita Chemical Co.) verwendet wird. Die Kontaktwinkel des auf diese Weise modifizierten Wachs betragen 101° für Wasser und 45° für flüssiges Paraffin.

55

## Patentansprüche

1. N-Alkyl-N-(3-(subst.-silyl)propyl)-perfluoralkylsulfonamid der Formel

60



worin R  $\text{C}_{12-5}$ -Alkyl, R  $\text{C}_{1-5}$ -Alkyl, A eine Gruppe, ausgewählt aus Chlor, Brom und 1-5-Alkoxy,  $n$  eine ganze Zahl von 4 bis 12 und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

65

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A Methoxy, Ethoxy oder Chlor ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $n$  eine ganze Zahl von 6 bis 10 ist.

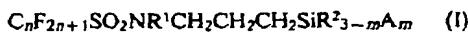
4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $n$  8 ist.

65

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}^1$  Propyl ist.

6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}^2$  Methyl oder Ethyl ist.

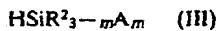
7. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $m$  3 ist.  
 8. N-n-Propyl-N-[3-(trichlorsilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid.  
 9. N-n-Propyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-perfluorooctylsulfonamid.  
 10. Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-N-[3-(subst.-silyl)-propyl]-perfluoralkylsulfonamid der Formel



10 worin  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,  $R^2$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,  $A$  eine Gruppe, ausgewählt aus Chlor, Brom und eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,  $n$  eine ganze Zahl von 4 bis 12 und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 nach einem der Ansprüche 1 bis 9 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



20 worin  $R^1$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



20 worin  $R^2$ ,  $A$  und  $m$  die obigen Bedeutungen haben, in Anwesenheit eines Additionskatalysators umsetzt.

25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Additionskatalysator eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe Chlorplatinäsäure, Azo-bis-isobutyronitril, Benzoylperoxid, Octacarbonylkomplex von Kobalt, Platin oder Rhodium.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man, wenn  $A$  Chlor oder Brom ist, das Additionsprodukt außerdem mit einem  $C_{1-5}$ -Alkohol umsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Additionsproduktes mit dem Alkohol durch Einblasen von trockener Luft in das Reaktionsgemisch durchführt.

14. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Additionsproduktes mit dem Alkohol unter verminderter Druck durchführt.

15. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man, wenn  $A$  Chlor oder Brom ist, das Additionsgemisch außerdem mit einem Alkoxid eines  $C_{1-5}$ -Alkohols umsetzt.

16. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man, wenn  $A$  Chlor oder Brom ist, das Additionsprodukt außerdem mit Orthoameisensäureester eines  $C_{1-5}$ -Alkohols umsetzt.

17. Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-N-[3-(subst.-silyl)-propyl]-perfluoralkylsulfonamid der Formel



40 worin  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,  $R^2$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,  $A$  eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,  $n$  eine ganze Zahl von 4 bis 12 und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten, nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung einer Verbindung der Formel



45 worin  $Y$  Fluor, Chlor oder Brom ist und  $n$  die oben angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel



50 durchführt, worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $m$  und  $A$  die obigen Bedeutungen haben.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Anwesenheit einer organischen Base durchführt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Base Pyridin oder Triethylamin verwendet.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel IV in einer Menge von mehr als 1 Moläquivalent, bezogen auf die Menge der Verbindung der Formel (V), verwendet.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel IV in einer Menge von 1,05 bis 1,2 Moläquivalent, bezogen auf die Menge der Verbindung der Formel (V), verwendet.

22. Wasser- und ölabweisendes Mittel für anorganische Stoffe, das eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

23. Fluorharzzusammensetzung, die einen mit 0,1 bis 10 Gew.-% einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelten anorganischen Füller enthält.

24. Anorganisches Faserpulver, dessen Oberfläche mit 0,1 bis 20 Gew.-% einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt ist.

25. Metallisches Material, dessen Oberfläche mit einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt ist.

26. Papiermaterial, dessen Oberfläche mit einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt ist.

# OS 39 13 485

27. Glasmaterial, dessen Oberfläche mit einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt ist.  
28. Anorganisches Baumaterial, dessen Oberfläche mit einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt ist.  
29. Beschichtungszusammensetzung, die ein Pigment enthält, das mit 0,1 bis 20 Gew.-% einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**— Leerseite —**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.